ZUM THERMISCHEN VERHALTEN VON CARBONSÄURE-ESTERN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Dipl.Chem. Fritz D ä r r

Referent: Prof.Dr. S.Skraup

Würzburg 1954

Tag der mündl. Prüfung:

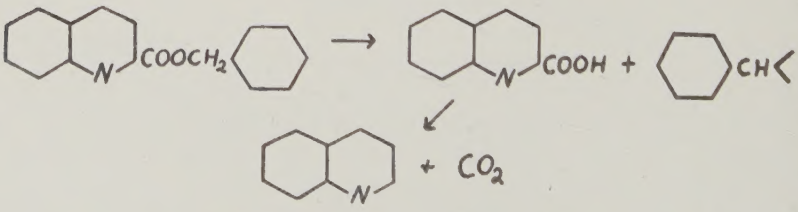
2 9. Nov. 1954

Zusammenfassender Auszug

Das KRAFFT'sche Spaltungsschema für die Überhitzung von Estern [1] hat nur dann Gültigkeit, wenn die Alkoholkomponente die Bildung eines Olefins zuläßt. Wird die Bildung eines Olefins durch die Verwendung z.B. von Phenylestern unmöglich gemacht, so erfolgt keine Abspaltung freier Carbonsäure, sondern Spaltung des Acylrestes selbst unter Ausbildung einer Doppelbindung. Dies konnten in neuerer Zeit S.SKRAUP und seine Mitarbeiter zeigen [2].

In der vorliegenden Arbeit wurde nun die thermische Zersetzung von Estern untersucht, bei denen die Ausbildung einer olefinischen Doppelbindung (nach Art der KRAFFT'schen Spaltung) oder zweier kumulierter Doppelbindungen (Keten, Isocyanat) aus Strukturgründen verhindert oder stark erschwert ist.

Die Untersuchung der Rückstände aus den Spaltungen des Chinaldinsäure-benzylesters, Salicylsäure-benzylesters und p-Dimethylaminobenzoesäure-benzylesters zeigte deutlich, daß sich der Ester zunächst in die ihm zugrunde liegende Säure spaltet und daß aus der Benzylester-Komponente das Radikal Benzal entsteht. Z.B.:



---

1) B 16/3019 (1883)

2) B 57/1294 (1924)
B 60/1070 (1927)
B 62/1127 (1929)
SKRAUP u. SCHREPFER Diss. Würzburg 1929

R.UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Das Benzalradikal greift nun seinerseits unzersetzten Ester, Säure oder deren Decarboxylierungsprodukt unter Bildung von Substitutionsprodukten an. Außerdem versucht es,sich durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff zu stabilisieren, sodaß im Endeffekt auch Toluol und Benzaldehyd entstehen. Die von HURD aufgestellte Hypothese zur Deutung des Auftretens von Toluol, Benzaldehyd, Benzoesäure und deren Anhydrid beim Erhitzen von Benzoesäurebenzylester im Einschlußrohr kann deshalb nicht als gültig angesehen werden. [1)]

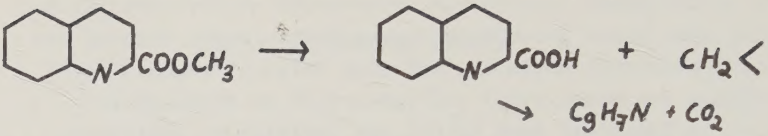
Die Stabilisierung des Benzalradikals mit sich selbst zu Stilben oder etwa zu höher molekularen Verbindungen konnten wir nicht feststellen, obwohl wir in der Wahl unserer Ausgangsmaterialien so vorgingen, daß der Zerfall des Esters verhältnismäßig rasch bei niedrigen Temperaturen erfolgen konnte, und die Abtrennung aus den Rückständen der Spaltung möglich war. Auch die geringsten Mengen eines "Poly-Benzals" hätten gefunden werden müssen, zumal auch die geringsten bei der Aufarbeitung anfallenden Substanzmengen durch Elementaranalyse untersucht wurden.

Wir untersuchten auch einen Ester, bei dem der Benzylrest nicht als Alkohol-, sondern als Säurekomponente fungierte, um das thermische Verhalten beim umgekehrten Bau des Moleküls kennen zu lernen. Wir wählten den Benzylsulfonsäurephenylester und stellten dabei fest, daß der Spaltungsverlauf ebenfalls radikalisch ist und die den Benzylestern analogen Spaltprodukte auftreten.

Als Beispiel eines Esters mit einer aliphatischen Alkoholkomponente untersuchten wir den Chinaldinsäure-methylester. Gemäß unseren Bedingungen konnte weder durch die Säurekomponente die Ketenspaltung, noch durch die Alkoholkomponente die Bildung eines Olefins erfolgen. Da wir bei der Spaltung des Esters 48 Mol% der Einwaage an Kohlendioxyd und 32 Mol% Chinolin erhielten, bedeutet dies, daß der Ester nach dem folgenden Reaktionsschema gespalten wurde und intermediär das Radikal Methylen entstanden sein mußte.

---

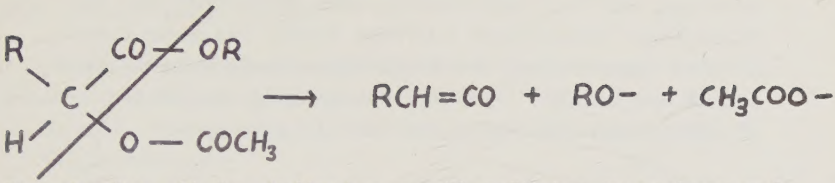
1) C.D.HURD: The Pyrolysis of Carbon Compounds S. 538



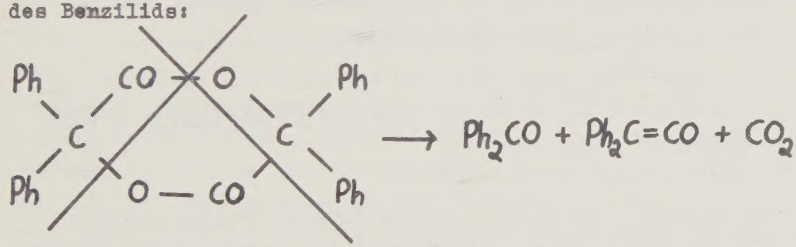
Die Aufarbeitung des Rückstandes gab keinerlei Hinweise für die Bildung eines polymeren Methylens, jedoch ließ das Auftreten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen auf eine Stabilisierung des Methylenradikals in dieser Richtung schließen. Diese bestanden ausschließlich aus Paraffinkohlenwasserstoffen und zwar wie wir durch Analyse ermitteln konnten aus einem Gemisch von Methan und Äthan.

Die Ausbildung einer Äthylendoppelbindung bzw. zweier kumulierter Doppelbindungen bei der thermischen Zersetzung von Estern ist jedoch nicht nur bei den von uns untersuchten Benzyl- und Methylestern aromatischer bzw. heterocyclischer Carbonsäuren erschwert. Auch die Ester aromatischer Oxy-Säuren können nicht die eingangs erwähnten Spaltungstypen befolgen. Wir wählten für unsere Versuche Ester der Mandelsäure und schalteten den Einfluß der freien Hydroxylgruppe durch Acylierung aus. Bei der Spaltung des Acetylmandelsäure-methylesters erhielten wir neben Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Benzaldehyd merkwürdigerweise auch Essigsäure und daneben Phenylessigsäuremethylester und Benzol. Da wir bewußt die Funktion des Carboxylwasserstoffs, der eine Essigsäureabspaltung ermöglicht hätte, durch die Veresterung ausgeschaltet hatten, konnten wir uns die Entstehung der Essigsäure nur durch eine tiefer greifende Zersetzung des Moleküls erklären. Ganz anders zerfiel der Phenylester der Acetylmandelsäure. Neben quantitativen Unterschieden bei der Bestimmung der Spaltprodukte im Vergleich zum Methylester fiel uns hier auf, daß kein Benzaldehyd entstanden war. Bei einem Ester, dessen Phenolkomponente mit p-ständigem Chlor markiert war, erhielten wir aus dem Rückstand Benzoesäure-p-Chlorphenylester und Essigsäure-p-Chlorphenylester.

Die im obigen Abschnitt berichteten Erscheinungen können überwiegend durch die Anwendung folgenden Zerfallschemas gedeutet werden:

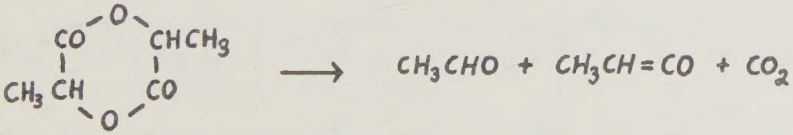


Danach wäre mit dem Auftreten von Phenylketen zu rechnen und den beiden Radikalen RO- (Alkoxyl) und CH_3COO- (Acetoxyl). Das Auftreten von Radikalen selbst anzunehmen, wird man durch die Entwicklung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorphenylester geradezu gedrängt und aus der Stabilisierung der Radikale zu Alkohol, Phenol und Essigsäure erklärt sich ein Teil der gefaßten Spaltprodukte nunmehr ohne weiteres. Das oben angeführte Zerfallschema entspricht rein formal dem STAUDINGER'schen Zerfallschema für die thermische Zersetzung des Benzilids:



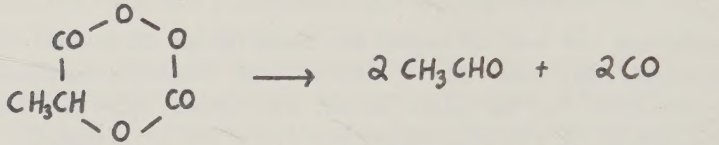
Gewissermaßen als Kombination zu der von uns untersuchten Spaltung der acetylierten Mandelsäureester und als zwingende Folgerung der daraus gewonnenen Erkenntnisse untersuchten wir weiterhin die inneren Ester von Oxy-Säuren in Form der Laktide.

Würde man das von STAUDINGER für das Benzilid angegebene Zerfallschema auf das Milchsäure-Laktid anwenden, so müßte das Molekül folgendermaßen gespalten werden:

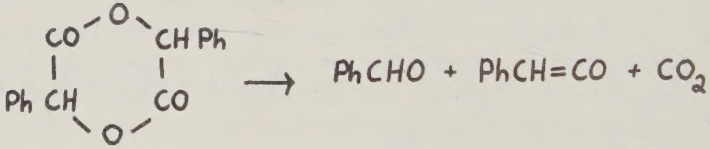


Wir erhielten jedoch bei der Überhitzung von Milchsäure-Laktid ganz überwiegend Kohlenmonoxyd, während die Ausbeute an Kohlendioxyd nur geringfügig war. Damit ist schon

bewiesen, daß der Spaltungstyp nach STAUDINGER für das Milchsäure-Laktid nicht in Frage kommt. Vielmehr liegt hier im wesentlichen das Spaltungsergebnis vor, welches BLAISE und BAGARD [1] bei der Überhitzung von freien α -Oxysäuren erhielten, ein Zerfall also nach:

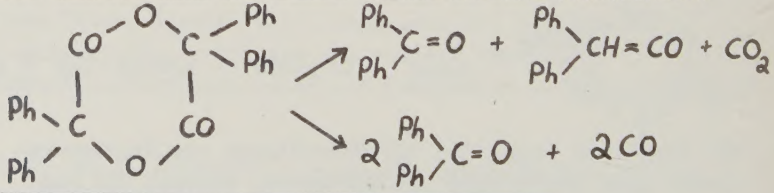


Im Gegensatz dazu stellten wir bei der Spaltung des Mandelsäure-Laktids ein Ansteigen der Kohlendioxyd-Entwicklung und eine Verminderung der Kohlenmonoxyd-Entwicklung fest. Das heißt also, daß bei diesem Laktid der Zerfall wieder hauptsächlich nach dem STAUDINGER-Schema erfolgt. Dies wird auch durch den qualitativen Nachweis von Phenylketen als Essigsäure bewiesen.



Es besteht aber anhand unserer Versuchsergebnisse kein Zweifel darüber, daß zu einem geringen Prozentsatz daneben auch eine Spaltung nach BLAISE und BAGARD erfolgt ist.

Bei der Ausführung des Versuches von STAUDINGER unter unseren Bedingungen stellten wir neben den von ihm gefundenen Spaltprodukten auch eine Kohlen<u>mon</u>oxyd-Entwicklung fest, die STAUDINGER offenbar übersehen hat. Diese CO-Entwicklung besagt, daß ein Zerfall des Benzilids, wie ihn STAUDINGER annimmt zwar zum großen Teil vorliegt, daß aber daneben auch der BLAISE-BAGARD-Zerfall stattfindet:



1) Bull.Soc.Chim. (3) 31/354 u. 483 (1904)
(4) 1/307 (1907); C 07 I 1782

Wir können deshalb sagen:

Definierte Laktide zerfallen nebeneinander nach zwei konkurrierenden Reaktionen:

1. Zerfall des Moleküls in zwei Mole Aldehyd und zwei Mole Kohlenmonoxyd.
2. Zerfall des Moleküls in ein Mol Aldehyd oder Keton, ein Mol Keten und ein Mol Kohlendioxyd.

Bei aliphatischen Laktiden wiegt der erste und bei aromatischen Laktiden der zweite Zerfallstyp vor.

Die thermische Zersetzung acetylierter Mandelsäureester erfolgt bis zu Radikalen, deren Stabilisierung mit wechselnder Substitution zu ganz verschiedenen Endprodukten führt, sodaß hier übersichtliche Zusammenhänge nicht zu erwarten sind.

Die thermische Spaltung bei Estern, deren Säure- sowie Alkoholkomponente die Bildung einer Äthylen- bzw. zweier kumulierter Doppelbindungen nicht zulassen, erfolgt über die dem Ester zugrunde liegende Säure und deren Decarboxylierung. Das aus der Alkoholkomponente entstehende Radikal stabilisiert sich einerseits durch Aufnahme von Wasserstoff bzw. Sauerstoff, andrerseits sättigt es seine freien Bindungen durch ungewöhnlich energische Substitution am aromatischen oder heterocyclischen Ringsystem unzersetzten Esters oder decarboxylierter Säure ab. Die Stabilisierung des Radikals mit sich selbst zu Produkten des Polymethylentyps findet nicht statt.

Beim Vertauschen von Säure- und Alkoholkomponente gegeneinander erfolgt die Spaltung und Stabilisierung der Spaltprodukte nach dem gleichen Schema.

Im Gegensatz zu früher untersuchten Esterklassen lassen die hier untersuchten Typen keine einheitliche Primärreaktion ihres thermischen Zerfalls erkennen.

-=o0o=-

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG KOLOFFSTEINSTR. 3